

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  F02F 3/12, 7/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/35868  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. November 1996 (14.11.96)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/00797</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 8. Mai 1996 (08.05.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 16 815.1 8. Mai 1995 (08.05.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ELECTRO CHEMICAL ENGINEERING GMBH [CH/CH]; Poststrasse 9, CH-6301 Zug (CH).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KURZE, Peter [DE/DE]; Friedrichstrasse 22, D-52351 Düren (DE). NOLTE, Helmut [DE/DE]; Marienburger Strasse 16, D-53909 Zülpich (DE). BANERJEE, Dora [DE/DE]; Regengasse 10, D-50171 Kerpen (DE).</p> <p>(74) Anwalt: EGGERT, Hans-Gunther; Räderscheidtstrasse 1, D-50935 Köln (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AT (Gebrauchsmuster), AU (Petty patent), AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, DK (Gebrauchsmuster), EE, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Gebrauchsmuster), TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	

(54) Title: CERAMIC-COATED LIGHT-METAL PISTON FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINES

(54) Bezeichnung: KERAMISIERTER LEICHTMETALLKOLBEN FÜR VERBRENNUNGSMOTOREN

(57) Abstract

A light-metal piston for internal combustion engines, the surface of which is entirely or partly coated with an oxide ceramic conversion layer.

(57) Zusammenfassung

Leichtmetallkolben für Verbrennungsmotoren, dessen Oberfläche ganz oder teilweise mit einer Oxidkeramik-Konversionsschicht überzogen ist.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

**Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.**

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## Keramisierter Leichtmetallkolben für Verbrennungsmotoren

5

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen neuartigen hochschwingungs- und hochtemperaturbelastbaren Leichtmetallkolben für Verbrennungsmotoren.

10

Es ist bekannt, örtlich hochbelastete Oberflächen auf Leichtmetallkolben - insbesondere seinen Boden - elektrolytisch zu oxidieren (Motortechnische Zeitschrift, 1975, S. 241; DE-PS 26 26 131). Diese so aufgebrachte Elokal- bzw. Harteloxalschicht neigt aufgrund ihres amorphen Charakters bei hoher Beanspruchung zur Rißbildung. Der Riß kann sich bis in das Grundmaterial fortsetzen. Das führt zum Ausfall des Kolbens und damit des gesamten Motors.

20

In der EP-A-412 660 wird ein wärmeisolierender Kolben beschrieben, in dessen Kolbenbodenbereich u.a. ein wärmeisolierendes Element aus keramischem Material aufgebracht ist. Das hat den Nachteil, daß die Keramik nur ungenügende Haftung auf der Metallocberfläche des Kolbens hat und sich bei hoher Belastung lockert und auch so zum Ausfall des Kolbens führt.

25

Die DE-PS 36 11 165 beschreibt einen integral gegossenen Kolben für eine Brennkraftmaschine, in dem eine keramische Platte in einer Kappe auf Eisenbasis verankert ist. Die Produktion eines derartigen Kolbens ist zeit- und kostenaufwendig. Auch tritt hier eine Lockerung des Keramikbauteiles aufgrund der hohen thermischen Belastungen sowie Schwingungsbelastungen auf.

30

In der DE-OS 33 30 554 wird ein Kolben für eine Brennkraftmaschine beschrieben, dessen Brennraummulde mit einer durch thermisches Spritzen oder Einbrennen aufgebrachten Keramikbeschichtung versehen ist, in die eine Keramikeinlage eingegossen ist. Auch hier kann sich der Verbund Keramikeinlage/Keramik bei hoher Schwingungs- und Temperaturbelastung lockern und die schon beschriebenen Nachteile hervorrufen.

35

Keramiken wurden auch auf metallische Kolben durch Aufsprühverfahren gemäß US-A-2,833,264 und DE-OS 34 04 284 oder Sinterung einer Keramik auf dem Kolbenmetall gemäß US-A-2,657,961 aufgebracht. Diese Methode

40

hat aber den entscheidenden Nachteil, daß dicke Überzüge (80 bis 150  $\mu\text{m}$ ) aufgrund hoher Wärmegradienten und unterschiedlicher Wärmedehnung in Verbindung mit hohen Stoßbelastungen Risse bilden und der Verbund Keramiküberzug/Kolben dadurch an der Grenzfläche destabilisiert wird.

5

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, einen Leichtmetallkolben, insbesondere aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, bereitzustellen, der eine hochschwingungs- und hochtemperaturbelastbare wärmeisolierende Keramikschicht aufweist und somit eine hohe Verbundstabilität 10 Keramik/Kolbenmaterial gewährleistet.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Leichtmetallkolben, gelöst, dessen Oberfläche ganz oder teilweise mit einer Oxidkeramik-Konversions- schicht überzogen ist.

15 Der Kolben kann aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen (vgl. Aluminium-Taschenbuch, Aluminium-Verlag Düsseldorf (1983), S. 1044) herge- stellt sein.

Unter einer Oxidkeramik-Konversionsschicht wird hier und im folgenden 20 eine Oxidkeramikschicht verstanden, die durch eine anodisch plasmasche- mische Reaktion in einem Elektrolyten aus einer Leichtmetalloberfläche, vorzugsweise aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, hergestellt wurde. Solche Schichten und die Verfahren zu ihrer Herstellung sind bei- spielsweise aus der EP-B-280 886, EP-B-545 230 und DE-OS 41 04 847 25 bekannt. Bei dieser Reaktion wird ein Teil des Leichtmetalles zu einer Kera- mik oxidiert. Bei einem Aluminiumkolben bildet sich eine kristalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Keramik bis zu einer Stärke von 120  $\mu\text{m}$ . Röntgenographisch lassen sich z.B. bei Verwendung des Kolbenmaterials  $\text{AlSi12CuMgNi}$  auch Doppeloxide wie  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  und/oder  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und/oder  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  nachweisen. Die Elemen- te für die Doppeloxide sind die Legierungsbestandteile des Kolbenmaterials.

30 Diese so hergestellte Konversionsschicht aus Keramik auf dem Kolben hat die Eigenschaft, daß sie mit dem Kolben sehr fest verbunden ist und hohe Belastungen wie Wärmeausdehnung bis 400 °C und Schwingungsbelastun- gen im High Cycle Fatigue bis  $50 \times 10^6$  Lastwechsel pro Minute aushält.

35 Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist der Kolben- boden des Leichtmetallkolbens ganz oder teilweise mit einer Oxidkeramik- Konversionsschicht überzogen.

Ebenso kann die Brennmulde und/oder der Feuersteg mit einer Oxidkeramik-Konversionsschicht überzogen sein.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Schichtdicke der Oxidkeramik-Konversionsschicht 10 bis 150 µm, vorzugsweise 60 bis 80 µm.

10 Gemäß einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform sind in der Oxidkeramik-Konversionsschicht Verbrennungskatalysatoren eingelagert, die zur vollständigen Verbrennung des Kraftstoffes zu Kohlenstoffdioxid und Wasser dienen.

15 Solche Katalysatoren sind beispielsweise Metalle wie Edelmetalle z.B. Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium oder oxidische Verbindungen aus Nicht-edelmetallen wie Oxide des Kupfers, Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels und deren Kombinationen.

Das folgende Beispiel dient zur Erläuterung der Erfindung:

20 **Beispiel:**

Ein Leichtmetallkolben aus G-AlSiCuNi wird in eine elektrische Kontaktierungsvorrichtung so eingespannt, daß nur der Kolbenboden mit dem Elektrolyten in Berührung kommt. Die anodische plasmachemische Reaktion des Kolbenbodens erfolgt bei Stromdichten von 5 A/dm<sup>2</sup> und einer Endspannung von 220 - 230 V. Die Schichtdicke beträgt 60 µm und ist bei einer Beschichtungszeit von 45 min erreicht.

30 Versuche im Motortest ergaben, daß bei sehr hohen Belastungen die Verbundstabilität Keramikkonversionsschicht/Kolben erhalten bleibt und sich keine Risse gebildet haben.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Leichtmetallkolben, dadurch gekennzeichnet, daß seine Oberfläche ganz oder teilweise mit einer Oxidkeramik-Konversionsschicht überzogen ist.
2. Leichtmetallkolben nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kolbenboden ganz oder teilweise mit einer Oxidkeramik-Konversions- schicht überzogen ist.
3. Leichtmetallkolben nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennmulde mit einer Oxidkeramik-Konversionsschicht über- zogen ist.
4. Leichtmetallkolben nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn- zeichnet, daß auch der Feuersteg mit einer Oxidkeramik-Konversions- schicht überzogen ist.
5. Leichtmetallkolben nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn- zeichnet, daß die Schichtdicke der Oxidkeramik-Konversionsschicht 10 bis 150  $\mu\text{m}$  beträgt.
6. Leichtmetallkolben nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn- zeichnet, daß die Schichtdicke der Oxidkeramik-Konversionsschicht 60 bis 80  $\mu\text{m}$  beträgt.
7. Leichtmetallkolben nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn- zeichnet, daß in die Oxidkeramik-Konversionsschicht Verbrennungskat- alysatoren eingelagert sind.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 F02F3/12 F02F7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 F02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 609 795 (MOTOREN TURBINEN UNION) 10 August 1994 see the whole document ---	1,2
Y	DE,A,40 37 393 (JENOPTIK JENA GMBH) 30 July 1992 see the whole document ---	1,2
Y	US,A,5 385 662 (KURZE PETER ET AL) 31 January 1995 see the whole document ---	1,2
A	DE,A,26 26 131 (MAHLE GMBH) 22 December 1977 cited in the application see the whole document -----	1,2

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*'E' earlier document but published on or after the international filing date
- \*'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 August 1996

Date of mailing of the international search report

03.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Wassenaar, G

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0609795	10-08-94	DE-A-	4303135	11-08-94
		US-A-	5534308	09-07-96
DE-A-4037393	30-07-92	DE-A-	4037392	27-05-92
US-A-5385662	31-01-95	DE-A-	4139006	03-06-93
		AT-T-	124472	15-07-95
		DE-D-	59202722	03-08-95
		EP-A-	0545230	09-06-93
		JP-A-	5239692	17-09-93
DE-A-2626131	22-12-77	FR-A, B	2354450	06-01-78
		GB-A-	1540175	07-02-79
		JP-C-	1261507	25-04-85
		JP-A-	52153017	19-12-77
		JP-B-	59036100	01-09-84
		US-A-	4205649	03-06-80

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 F02F3/12 F02F7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 F02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 609 795 (MOTOREN TURBINEN UNION) 10.August 1994 siehe das ganze Dokument ---	1,2
Y	DE,A,40 37 393 (JENOPTIK JENA GMBH) 30.Juli 1992 siehe das ganze Dokument ---	1,2
Y	US,A,5 385 662 (KURZE PETER ET AL) 31.Januar 1995 siehe das ganze Dokument ---	1,2
A	DE,A,26 26 131 (MAHLE GMBH) 22.Dezember 1977 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1,2

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfänderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfänderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

21.August 1996

03.09.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wassenaar, G

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0609795	10-08-94	DE-A-	4303135	11-08-94
		US-A-	5534308	09-07-96
DE-A-4037393	30-07-92	DE-A-	4037392	27-05-92
US-A-5385662	31-01-95	DE-A-	4139006	03-06-93
		AT-T-	124472	15-07-95
		DE-D-	59202722	03-08-95
		EP-A-	0545230	09-06-93
		JP-A-	5239692	17-09-93
DE-A-2626131	22-12-77	FR-A, B	2354450	06-01-78
		GB-A-	1540175	07-02-79
		JP-C-	1261507	25-04-85
		JP-A-	52153017	19-12-77
		JP-B-	59036100	01-09-84
		US-A-	4205649	03-06-80